

08/890774

PCT/JP00/00562

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

02.02.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1999年 2月 5日

REC'D 07 APR 2000

WIPO PCT

出 願 番 号  
Application Number:

平成11年特許願第029150号

出 願 人  
Applicant(s):

株式会社ジャパンエナジー

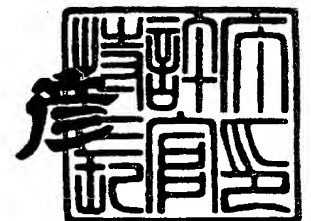
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3014014

【書類名】 特許願

【整理番号】 KD101222A1

【提出日】 平成11年 2月 5日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 33/00  
H01L 21/22

【発明の名称】 光電変換機能素子

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー内

【氏名】 佐藤 賢次

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー内

【氏名】 花房 幹夫

【特許出願人】

【識別番号】 000231109

【氏名又は名称】 株式会社ジャパンエナジー

【代理人】

【識別番号】 100090033

【弁理士】

【氏名又は名称】 荒船 博司

【電話番号】 03-3269-2611

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 027188

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9106536

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光電変換機能素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

周期表第 1 2 ( 2 B ) 族元素及び第 1 6 ( 6 B ) 族元素からなる化合物半導体結晶基板を用いる光電変換機能素子において、

転位および欠陥密度が低い基板を用いるとともに、

当該基板の導電型とは異なる導電型を示す拡散源の熱拡散により、上記基板の表面付近に p n 接合を形成したことを特徴とする光電変換機能素子。

【請求項 2】

上記拡散源の導電型は、上記基板の導電型が p 型の場合には n 型であり、上記基板の導電型が n 型の場合には p 型であることを特徴とする請求項 1 記載の光電変換機能素子。

【請求項 3】

上記基板の転位密度が  $20,000$  個/cm<sup>2</sup>以下であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の光電変換機能素子。

【請求項 4】

上記 p n 接合の界面における析出物が  $50,000$  個/cm<sup>2</sup>以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 の何れかに記載の光電変換機能素子。

【請求項 5】

上記基板の転位密度について、当該基板を  $90^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$  の水酸化ナトリウム水溶液でエッチングして得られるピットの密度が  $20,000$  個/cm<sup>2</sup>以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 の何れかに記載の光電変換機能素子。

【請求項 6】

上記基板の転位密度について、光学顕微鏡の  $100 \sim 200$  倍の倍率の焦点視野内で観察し得る上記 p n 接合の界面における粒径  $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$  の析出物の密度が  $100,000$  個/cm<sup>2</sup>以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 の何れかに記載の光電変換機能素子。

【請求項 7】

前記基板が、ZnTe、ZnSe、ZnOの何れかで形成されていることを特徴とする請求項 1 から請求項 6 の何れかに記載の光電変換機能素子。

【請求項 8】

上記 p n 接合の界面を挟む両側の発光領域から発生される光の波長がそれぞれ異なることを特徴とする請求項 1 から請求項 7 の何れかに記載の光電変換機能素子。

【請求項 9】

上記基板が p 型の ZnTe、上記拡散源が Al, Ga, In 又はこれらを含む合金である場合に形成される p n 接合の界面を挟んで、上記拡散源側の発光領域から発生される光は波長 550 nm ~ 700 nm の緑色光 ~ 赤色光であり、上記基板側の発光領域から発生される光は波長 580 nm ~ 700 nm の黄色光 ~ 赤色光であることを特徴とする請求項 8 記載の光電変換機能素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、LED（発光ダイオード）やLD（半導体レーザ）等の光電変換機能素子に適用して有用な技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

周期表第 12（2B）族元素及び第 16（6B）族元素からなる化合物半導体（以下、II-VI 族化合物半導体という。）は、CdTe（テルル化カドミウム）を除き、一般に p 型、n 型の導電型の自由な制御が困難であるため、これらの材料を用いて実用化された光電変換機能素子は極めて限定されている。

【0003】

例えば、ZnSe（セレン化亜鉛）は、閃亜鉛鉱型構造、直接遷移型でエネルギーギャップ 2.67 eV の II-VI 族化合物半導体であるが、n 型の導電型のみが得られ、アクセプタ不純物を添加しても容易には p 型にはならず、たとえ p 型となっても p n 接合の動作に必要な十分な正孔濃度、正孔移動度を得ることはでき

なかった。このような状況は  $ZnS$  や  $CdS$  等でも同様である。

【0004】

そして、その原因は、 $ZnSe$  等では、アクセプタ不純物を添加すると  $Se$  や  $S$  の空孔子点が生成され、アクセプタを補償するドナーとして働くためであると考えられる。

【0005】

また、逆に、 $ZnTe$  では低抵抗の  $p$  型の導電型しか容易に得ることができない。これは、 $ZnTe$  においては、ドナー不純物を添加すると  $Zn$  の空孔子点が生成され、ドナーを補償するアクセプタとして働くためであると考えられる。

【0006】

但し、昨今のII-VI族化合物半導体に関する研究の進展に伴い、II族(12(2B)族)の元素をI族(11(1B)族)の元素で置換すれば  $p$  型に、III族(13(3B)族)の元素で置換すれば  $n$  型になり、また、VI族(16(6B)族)の元素をV族(15(5B)族)で置換すれば  $p$  型に、VII族(17(7B)族)の元素で置換すれば  $n$  型を得ることができるようになりつつある。

【0007】

そして、例えば  $ZnSe$  系の材料を用いて、光電変換機能素子としての発光ダイオード(LED)を作製する場合においては、GaAs基板上に分子線エピタキシャル成長法により何層もの  $ZnSe$  系の混晶薄膜を形成し、 $pn$ 接合型のダイオードを作製している。

【0008】

この時、 $ZnSe$  系材料は、熱平衡状態では  $p$  型半導体の制御が困難であるため、熱平衡状態ではないエピタキシャル成長法を用い、さらに、ラジカル粒子ビーム源とよばれる特殊な装置を用いて形成されていた(例えば、特開平4-273482号参照)。

【0009】

この  $ZnSe$  系の材料を用いた光電変換機能素子としては、例えば480nmの青色LEDが試作されている。また、 $CdZnSe-ZnSe$  の量子井戸構造で青色LD(レーザダイオード)の作成が報告され、青色系デバイスとして注目

されている。

【0010】

一方で、このZnSe材料系以外では、II-VI族化合物半導体を用いた光電変換機能素子は未だ実用化されるに至っていない。

【0011】

このように、従来、II-VI族化合物半導体を用いた光電変換機能素子の作製においては、導電型の制御が困難であるという物性から、材料系が限定されてしまうという問題があった。

【0012】

また、導電型の制御を可能にするためにはエピタキシャル成長に加えて、さらに、高度な特殊技術を必要とするため生産性が低く、製造コストも嵩むという難点を抱えていた。

【0013】

そこで発明者等は、II-VI族化合物半導体単結晶基板を用い、基板とは異なる導電型を示す拡散源を基板表面に配置し拡散によりpn接合を形成する光電変換機能素子の形成方法を提案した。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記の方法で作製した光電変換機能素子の特性は、用いる基板の品質に強く依存し、効率のよい発光ダイオードを安定して作製することができないという問題があった。

【0015】

即ち、II-VI族化合物半導体基板中には、転位や析出物等の欠陥が存在し、これらの欠陥が非発光中心となり、光電変換機能素子として発光しないという問題があった。

【0016】

本発明は、上述のような問題を解決すべくなされたものであり、周期表第12(2B)族元素及び第16(6B)族元素からなる転位および欠陥密度が低い化合物半導体結晶基板を用い、熱拡散によりpn接合を形成して作製される光電変

換機能素子を提供することを主な目的とする。

【0 0 1 7】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明に係る光電変換機能素子は、周期表第 1 2 (2 B) 族元素及び第 1 6 (6 B) 族元素からなる化合物半導体結晶基板を用いる光電変換機能素子において、転位および欠陥密度が低い基板を用いるとともに、当該基板の導電型とは異なる導電型を示す拡散源の熱拡散により、上記基板の表面付近に p n 接合を形成したものである。

【0 0 1 8】

これによれば、再結合によるリーク電流を低減することができ、発光効率の高い光電変換機能素子（例えば緑色発光の発光ダイオード）を安定して得ることができる。

【0 0 1 9】

以下に、本発明者等が、本発明に到るまでの考察内容及び研究経過について概説する。

【0 0 2 0】

まず、いくつかの製造方法で作製された周期表第 1 2 (2 B) 族元素及び第 1 6 (6 B) 族元素からなる化合物半導体 (II-VI 族化合物半導体) である Z n T e 基板上に、拡散源を蒸着して熱拡散により p n 接合を形成し、その後、発光特性と基板品質の相関関係を調べた。

【0 0 2 1】

その結果、転位密度、または、高温の水酸化ナトリウム水溶液でエッチングすることで得られるピットの密度が 2 0, 0 0 0 個/cm<sup>2</sup>以下、好ましくは、1 0, 0 0 0 個/cm<sup>2</sup>以下、特に好ましくは 5, 0 0 0 個/cm<sup>2</sup>以下、更には 2, 0 0 0 個/cm<sup>2</sup>以下の基板から得られた発光ダイオードからは、緑色の発光を確認することができた。

【0 0 2 2】

一方で、上記以上の転位密度、または、高温の水酸化ナトリウム水溶液でエッチングすることで得られるピットの密度が 2, 0 0 0 個/cm<sup>2</sup>を超える基板から



得られた発光ダイオードでは、発光を確認できなかった。

【0023】

以上の研究結果から、発光ダイオードの発光現象は、これらの欠陥密度に大きく依存することが判明した。

【0024】

また、II-VI族化合物半導体中には育成方法、育成条件によって結晶内部に多くの析出物が存在することが知られている。

【0025】

例えば、可視発光ダイオード用の基板に用いられるII-VI族化合物半導体は、禁制帯幅が広く透明であり、光学顕微鏡によって基板内部の析出物を観察することができる。

【0026】

そこで、析出物の密度の異なるp型ZnTe基板を用意し、n型層を形成する例えばAl、または、Inを基板表面に蒸着し、熱拡散によりpn接合を形成した。

【0027】

このようにして形成された発光ダイオードの特性を比較した結果、100倍～200倍の倍率の光学顕微鏡の焦点視野内で観察できるpn接合の界面における粒径が0.3～10 $\mu$ mの大きさの析出物の数が100,000個/cm<sup>2</sup>以下であるとき、好ましくは、50,000個/cm<sup>2</sup>以下の時に、再結合によるリーク電流が少ない効率の良い発光ダイオードを得ることができた。

【0028】

一方、100,000個/cm<sup>2</sup>を超えると、効率は低下した。特に、5 $\mu$ mより大きな析出物のある基板では、一桁小さい値の50,000個～10,000個/cm<sup>2</sup>でもリーク電流は増加し効率が低下した。

【0029】

上記リーク電流は、pn接合界面の析出物が電流の通路を形成しているために発生すると考えられる。

【0030】

したがって、接合界面における析出物の抑制がリーク電流を低減し、効率を向上させるのに重要な役割を果たすものと推測される。

【 0 0 3 1 】

よって、p n 界面における析出物を如何に抑制するかが重要である。界面に存在する析出物は、走査型電子顕微鏡での観察結果から、光学顕微鏡で観察される欠陥よりも一般的に少ない。

【 0 0 3 2 】

これは、析出物の大きさに依存し、析出物の大きさが  $1 \mu m$  程度の時は界面に存在する析出物の密度は、光学顕微鏡で観察される析出物の密度と同程度であり、析出物の大きさが小さいときは、一桁ほど少なくなる。

【 0 0 3 3 】

そして、研究の結果、接合界面に存在する析出物の数が  $50,000$  個/cm<sup>2</sup> 以下であるとき、再結合によるリーク電流が少ない効率の良い発光ダイオードを得ることができるとの結論に達し、これに基づいて本発明を完成したものである。

そして、上記発明において、上記拡散源の導電型は、上記基板の導電型が p 型の場合には n 型であり、上記基板の導電型が n 型の場合には p 型であるようにできる。

【 0 0 3 4 】

これにより、必然的に基板の導電型と拡散源の導電型を異ならせることができる。

【 0 0 3 5 】

また、上記研究結果に基づき、上記基板の転位密度が  $20,000$  個/cm<sup>2</sup> 以下、より望ましくは  $10,000$  個/cm<sup>2</sup> 以下、特に好ましくは  $5,000$  個/cm<sup>2</sup> 以下、更には  $2,000$  個/cm<sup>2</sup> 以下であるようにするとよい。

【 0 0 3 6 】

これにより、再結合によるリーク電流が少ない効率の良い発光ダイオードを得ることができる。

【 0 0 3 7 】

なお、上記基板の転位密度について、当該基板を  $90^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$  の水酸化ナトリウム水溶液でエッチングして得られるピットの密度が  $20,000 \text{ 個}/\text{cm}^2$  以下であるようにしてもよい。

【0038】

また、上記基板の転位密度について、100倍～200倍の倍率の光学顕微鏡の焦点視野内で観察できる上記 p n 接合の界面における粒径が  $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$  の析出物の密度が  $100,000 \text{ 個}/\text{cm}^2$  以下であるようにしてもよい。

【0039】

さらに、前記基板は、ZnTe、ZnSe、ZnOの何れかで形成されるようにするとよい。

【0040】

このような構成の本発明に係る光電変換機能素子は、再結合によるリーク電流を低減することができるので、効率の高い緑色発光を行うことができる。

【0041】

なお、上記 p n 接合の界面を挟む両側の発光領域から発生される光の波長がそれぞれ異なるようにすることができる。

【0042】

より具体的には、上記基板が p 型の ZnTe、上記拡散源が Al, Ga, In 又はこれらを含む合金である場合に形成される p n 接合の界面を挟んで、上記拡散源側の発光領域からの光は波長  $550 \text{ nm} \sim 700 \text{ nm}$  の緑色光～赤色光であり、上記基板側の発光領域からの光は波長  $580 \text{ nm} \sim 700 \text{ nm}$  の黄色光～赤色光であるようにすることができる。

【0043】

詳細には表 1 に示す通りである。

【0044】

【表 1】

拡散源	拡散源側の発光領域 からの発光	基板側の発光領域 からの発光
Al 又はこれを含む合金	波長 550nm～630nm の 緑色光～橙色光	波長 580nm～630nm の 黄色光～橙色光
In 又はこれを含む合金	波長 550nm～700nm の 緑色光～赤色光	波長 610nm～700nm の 赤色光～橙色光
Ga 又はこれを含む合金	波長 550nm～660nm の 緑色光～橙色光	波長 610nm～660nm の 赤色光～橙色光

【0 0 4 5】

【発明の実施の形態】

(第 1 の実施形態)

転位密度、または、100℃の10mol%NaOH溶液に4分間浸透することで得られるエッチピット密度が2,000個/cm<sup>2</sup>, 8,000個/cm<sup>2</sup>, 60,000個/cm<sup>2</sup>のp型ZnTe基板表面にAl薄膜を真空蒸着し、その後、熱処理することでpn接合を形成する方法について図1を参照して説明する。

【0 0 4 6】

図1は本発明に係る光電変換機能素子としての発光ダイオードの作製過程の概略を示す参考図である。なお、図2は本発明に係る発光ダイオードの概略構成と発光状況を示す概略図である。

【0 0 4 7】

基板1としては、キャリア濃度 $3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ のPをドーブしたp型ZnTe単結晶基板を用いた。ポリッシングされた基板1は、アセトンで脱脂した後に、超純水で洗浄した。その後、基板1は2%のBr-メタノール溶液で5分間エッチングされ、超純水による洗浄を行った後に、真空蒸着装置に設置した。

【0 0 4 8】

蒸着装置は、 $2 \times 10^{-6}$ Torr以下の真空度まで真空排気し、拡散源2であるAlを基板表面に4,000Åの厚さで蒸着させた。

【0049】

基板1は、真空装置から取り出され、石英製の反応管を備え、真空排気可能な拡散炉の均熱帯域に配置した。

【0050】

拡散炉内部は真空に排気した後、窒素ガスで置換した。この操作を数回繰り返した後、窒素ガスを流した状態で550℃、30分の熱処理を行った。

【0051】

この熱処理により、拡散源としてのAlが基板表面から内部へ拡散されてAl拡散層3が形成され、pn接合が形成される。なお、図中、符号4はpn接合界面を示している。

【0052】

冷却後、当該基板1を取り出し、表面の一部に保護膜を形成し、表面に残ったAlの一部分を残してエッチングする。なお、残ったAlは表面電極となる。その後、その表面をレジストで保護した後、裏面に電極として金メッキを施して、光電変換機能素子としての発光ダイオードを作製した。

【0053】

欠陥密度の異なる基板上に作製したそれぞれの発光ダイオードに所定の電流を流し、発光特性を比較した。

【0054】

欠陥密度が、2,000個/cm<sup>2</sup>、8,000個/cm<sup>2</sup>の基板に作製した発光ダイオードでは、pn接合界面4を挟んで、Al拡散層3側の発光領域a1において緑色から橙色にかけての波長範囲(550nm~630nm)で発光L1が観察された。

【0055】

また、pn接合界面4を挟んで、基板1側の発光領域a2において黄色から橙色にかけての波長範囲(580nm~630nm)で発光L2が観察された。

【0056】

一方、欠陥密度60,000個/cm<sup>2</sup>の基板上に作製された発光ダイオードからは何れの発光領域においても発光を確認できなかった。

(第2の実施形態)

析出物の密度が数個/cm<sup>2</sup>、4,000個/cm<sup>2</sup>、50,000個/cm<sup>2</sup>、200,000個/cm<sup>2</sup>のp型ZnTe基板表面にAl薄膜を真空蒸着し、その後、熱処理することでpn接合を形成する方法について以下に説明する。

【0057】

なお、参照図面は前出の図1および図2である。

【0058】

基板1としてキャリア濃度 $3 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ のPをドーピングしたp型ZnTe単結晶基板を用いた。ポリッシングされた基板1は、アセトンで脱脂した後に、超純水で洗浄した。

【0059】

その後、基板1は2%のBr-メタノール溶液で5分間エッチングし、超純水による洗浄を行った後、真空蒸着装置に設置した。

【0060】

蒸着装置は、 $2 \times 10^{-6}$ Torr以下の真空度まで真空排気し、拡散源2であるAlを基板表面に4,000Åの厚さで蒸着した。

【0061】

その後、当該基板1は、真空装置から取り出され、石英の反応管を備え、真空排気可能な拡散炉の均熱帯域に配置した。

【0062】

拡散炉内部は真空に排気した後、窒素ガスで置換した。この操作を数回繰り返した後、窒素ガスを流した状態で550℃、30分の熱処理を行った。この熱処理により、拡散源としてのAlが基板表面から2μmの深さで内部へ拡散されてAl拡散層3が形成され、pn接合が形成される。なお、図中、符号4は基板表面から2μmの深さの位置に形成されるpn接合界面を示している。

【0063】

そして、冷却後、この基板を取り出し、表面の一部に保護膜を形成し、表面に残ったAlの一部分を残してエッチングする。なお、残ったAlは表面電極とな

る。その後、その表面をレジストで保護し、裏面に電極として金をメッキして、発光ダイオードを作製した。

【0064】

このようにして析出物の密度の異なる基板上に作製したそれぞれの発光ダイオードに電流を流し、発光特性を比較した。

【0065】

その結果、すべての発光ダイオードで緑色から黄色にかけての発光が確認された。

【0066】

p n 接合界面 4 を挟んで、A 1 拡散層 3 側の発光領域 a 1 について、それぞれの発光ダイオードの電流電圧特性を比較した結果、析出物の密度が、数個/cm<sup>2</sup>，4,000 個/cm<sup>2</sup>，50,000 個/cm<sup>2</sup>の基板に作製した発光ダイオードは、電流が 1 V から 1.2 V の範囲で急激に立ち上がり、それ以下の電圧ではほとんど電流が流れなかった。

【0067】

そして、発光は 2 V から 2.4 V の範囲で始まり、発光効率も約 1 % と高かった。

【0068】

なお、p n 接合界面 4 を挟んで、A 1 拡散層 3 側の発光領域 a 1 から発生される発光 L 1 は、緑色から橙色にかけての波長範囲（550 nm ～ 630 nm）であった。

【0069】

また、p n 接合界面 4 を挟んで、基板 1 側の発光領域 a 2 において黄色から橙色にかけての波長範囲（580 nm ～ 630 nm）で発光 L 2 が観察された。

【0070】

一方、析出物の密度が 200,000/cm<sup>2</sup>の基板に作製された発光ダイオードは電圧が 0.6 V 付近から電流が立ち上がりはじめた。4 V 電圧を印加したときに発光を開始したが、その発光効率は 0.01 % と極めて低かった。

（第 3 の実施形態）

析出物の密度が数個/cm<sup>2</sup>、4,000/cm<sup>2</sup>、10,000個/cm<sup>2</sup>、100,000個/cm<sup>2</sup>のp型ZnTe基板表面にIn薄膜を真空蒸着し、その後、熱処理することでpn接合を形成する方法について以下に説明する。

【0071】

なお、参照図面は前出の図2の(b)である。

【0072】

基板1としてキャリア濃度 $3 \times 10^{17}$ /cm<sup>3</sup>のPをドープしたp型ZnTe単結晶基板を用いた。ポリッシングされた基板1は、アセトンで脱脂した後に、超純水で洗浄した。

【0073】

その後、基板1は2%のBr-メタノール溶液で5分間エッチングし、超純水による洗浄を行った後、真空蒸着装置に設置した。

【0074】

蒸着装置は、 $2 \times 10^{-6}$ Torr以下の真空度まで真空排気し、拡散源2であるInを基板表面に4,000Åの厚さで蒸着した。

【0075】

その後、当該基板1は、真空装置から取り出され、石英の反応管を備え、真空排気可能な拡散炉の均熱帯域に配置した。

【0076】

拡散炉内部は真空に排気した後、窒素ガスで置換した。この操作を数回繰り返した後、窒素ガスを流した状態で550℃、30分の熱処理を行った。

この熱処理により、拡散源としてのInが基板表面から2μmの深さで内部へ拡散されてIn拡散層5が形成され、pn接合が形成される。なお、図中、符号6は基板表面から2μmの深さの位置に形成されるpn接合界面を示している。

【0077】

そして、冷却後、この基板を取り出し、表面の一部に保護膜を形成し、表面に残ったInの一部分を残してエッチングする。なお、残ったInは表面電極となる。その後、その表面をレジストで保護し、裏面に電極として金をメッキして、発光ダイオードを作製した。



## 【 0 0 7 8 】

このようにして析出物の密度の異なる基板上に作製したそれぞれの発光ダイオードに電流を流し、発光特性を比較した。

## 【 0 0 7 9 】

その結果、すべての発光ダイオードで緑色から赤色にかけての発光が確認された。

## 【 0 0 8 0 】

p n 接合界面 6 を挟んで、I n 拡散層 5 側の発光領域 a 3 について、それぞれの発光ダイオードの電流電圧特性を比較した結果、析出物の密度が、数個/cm<sup>2</sup>，8，000 個/cm<sup>2</sup>，50，000 個/cm<sup>2</sup>の基板に作製した発光ダイオードは、電流が2.1 V から 2.5 V の範囲で急激に立ち上がり、それ以下の電圧ではほとんど電流が流れなかった。

## 【 0 0 8 1 】

そして、発光は2.5 V から 3.0 V の範囲で始まり、発光効率も約 1 % と高かった。

## 【 0 0 8 2 】

なお、p n 接合界面 6 を挟んで、I n 拡散層 5 側の発光領域 a 3 から発生される発光 L 3 は、緑色から赤色にかけての波長範囲（550 nm ～ 700 nm）であった。

## 【 0 0 8 3 】

また、p n 接合界面 6 を挟んで、基板 1 側の発光領域 a 4 において赤色から橙色にかけての波長範囲（610 nm ～ 700 nm）で発光 L 4 が観察された。

## 【 0 0 8 4 】

一方、析出物の密度が100，000 個/cm<sup>2</sup>の基板に作製された発光ダイオードは電圧が0.5 V 付近から電流が立ち上がりはじめた。5 V 電圧を印加したときに発光を開始したが、その発光効率は0.01 % と極めて低かった。

## (第 4 の実施形態)

析出物の密度が数個/cm<sup>2</sup>、4，000/cm<sup>2</sup>，10，000 個/cm<sup>2</sup>，100，000 個/cm<sup>2</sup>の p 型 ZnTe 基板表面に Al と I n の組成を変えた薄膜を真

空蒸着し、その後、熱処理することで p n 接合を形成する方法について以下に説明する。

【 0 0 8 5 】

なお、参照図面は前出の図 2 の ( b ) と同様である。

【 0 0 8 6 】

基板 1 としてキャリア濃度  $3 \times 10^{17} / \text{cm}^3$  の P をドーピングした p 型 ZnTe 単結晶基板を用いた。ポリッシングされた基板 1 は、アセトンで脱脂した後に、超純水で洗浄した。

【 0 0 8 7 】

その後、基板 1 は 2 % の Br - メタノール溶液で 5 分間エッチングし、超純水による洗浄を行った後、真空蒸着装置に設置した。

【 0 0 8 8 】

蒸着装置は、 $2 \times 10^{-6}$  Torr 以下の真空度まで真空排気し、拡散源 2 である Al - In の合金組成を変えて基板表面に 4 , 0 0 0 Å の厚さで蒸着した。

【 0 0 8 9 】

その後、当該基板 1 は、真空装置から取り出され、石英の反応管を備え、真空排気可能な拡散炉の均熱帯域に配置した。

【 0 0 9 0 】

拡散炉内部は真空に排気した後、窒素ガスで置換した。この操作を数回繰り返した後、窒素ガスを流した状態で 5 5 0 °C , 3 0 分の熱処理を行った。

この熱処理により、拡散源としての Al - In が基板表面から 2 μ m の深さで内部へ拡散されて Al - In 拡散層 5 が形成され、p n 接合が形成される。なお、図中、符号 6 は基板表面から 2 μ m の深さの位置に形成される p n 接合界面を示している。

【 0 0 9 1 】

そして、冷却後、この基板を取り出し、表面の一部に保護膜を形成し、表面に残った Al - In の一部分を残してエッチングする。なお、残った Al - In は表面電極となる。その後、その表面をレジストで保護し、裏面に電極として金をメッキして、発光ダイオードを作製した。

## 【0092】

このようにしてAl-Inの組成の異なる基板上に作製したそれぞれの発光ダイオードに電流を流し、発光特性を比較した。

## 【0093】

その結果、拡散源であるAl-Inの組成を変えた発光ダイオードの発光波長は、表面の緑色～赤色にかけての550～700nmの範囲であり、基板面からの発光波長は、黄色～赤色にかけての580～700nmの範囲であった。また、基板面からの発光波長は、黄色と赤色の強度比がAl-Inの組成によって変化することが観察された。

## 【0094】

即ち、Al組成が高いと黄色の発光強度が強くなり、In組成が高いと赤色の強度比が大きくなった。それに伴い、色彩輝度計で測定した波長は、黄色～赤色まで変化することが分かった。

## 【0095】

以上のように上記第1～第4の実施形態に係る光電変換機能素子としての発光ダイオードは、pn接合界面に存在する析出物の数が低いため再結合によるリーク電流が少なく、効率の良い発光を行うことができる。

## 【0096】

なお、p型ZnTe基板としては上記実施形態のようにPをドーピングする場合に限られるものではなく、As、Sb等の15(5B)族元素や11(1B)族のCu、Ag、Au等の元素を添加する場合であってもよい。

## 【0097】

また、p型ZnTe基板に代えてn型ZnTe基板を用いてもよい。この場合には、13(3B)族のAl、Ga、In等の元素や、17(7B)族のCl、Br、I等の元素を添加することができる。

## 【0098】

また、基板材料としてはZnTeに限らずZnSeやZnOを用いることができる。

## 【0099】

なお、基板 1 の転位密度については、基板 1 を 90℃～130℃の水酸化ナトリウム水溶液でエッチングして得られるピットの密度を、転位密度と略同様に扱うことができ、当該ピットの密度は 20,000 個/cm<sup>2</sup>以下であることが望ましい。

# 【0100】

## 【発明の効果】

本発明によれば、周期表第 12 (2B) 族元素及び第 16 (6B) 族元素からなる化合物半導体結晶基板を用いる光電変換機能素子において、転位および欠陥密度が低い基板を用いるとともに、当該基板の導電型とは異なる導電型を示す拡散源の熱拡散により、上記基板の表面付近に p n 接合を形成したので、再結合によるリーク電流を低減することができ、発光効率の高い光電変換機能素子（例えば緑色発光の発光ダイオード）を安定して得ることができるという効果がある。

## 【図面の簡単な説明】

### 【図 1】

本発明に係る光電変換機能素子としての発光ダイオードの作製過程の概略を示す参考図である。

### 【図 2】

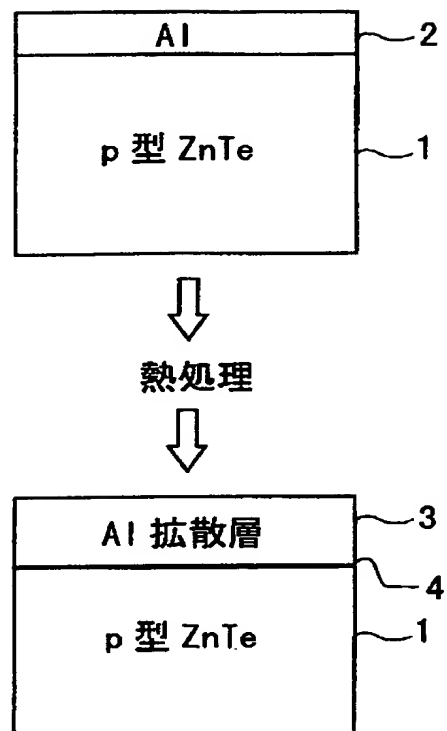
本発明に係る発光ダイオードの概略構成と発光状況を示す概略図である。

## 【符号の説明】

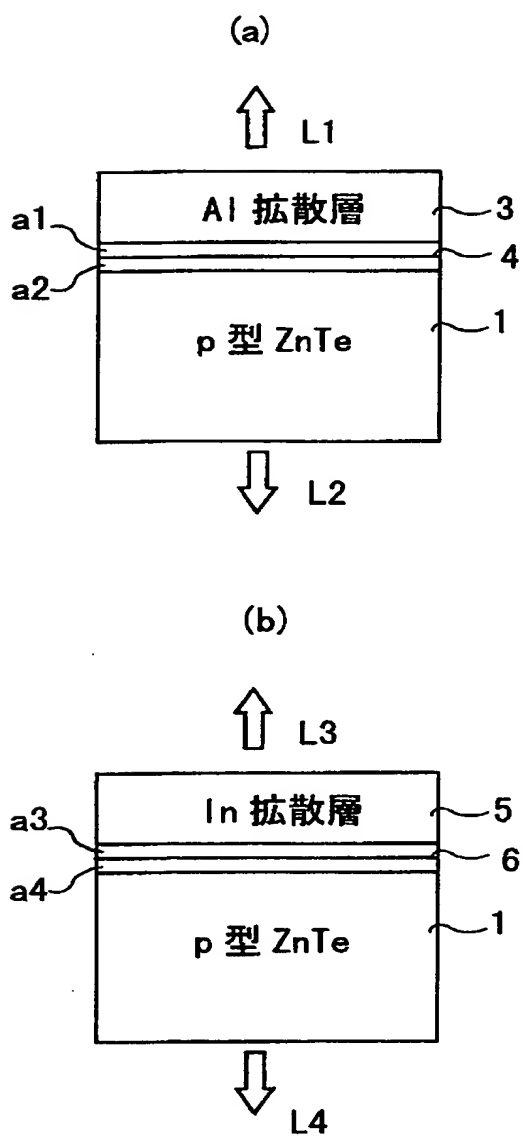
- 1 基板 (p 型 ZnTe 単結晶基板)
- 2 拡散源 (Al)
- 3 Al 拡散層
- 4 p n 接合界面
- 5 In 拡散層
- 6 p n 接合界面
- a1～a4 発光領域
- L1～L4 光線

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 周期表第12(2B)族元素及び第16(6B)族元素からなる化合物半導体結晶基板を用い、熱拡散によりpn接合を形成して作製される光電変換機能素子を提供する。

【解決手段】 周期表第12(2B)族元素及び第16(6B)族元素からなる化合物半導体結晶基板を用いる光電変換機能素子において、転位および欠陥密度が低い基板(p型ZnTe単結晶基板1)を用いるとともに、当該基板の導電型とは異なる導電型を示す拡散源(A12)の熱拡散により、上記基板の表面付近にpn接合(pn接合界面4、発光領域a1、a2)を形成した。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000231109]

1. 変更年月日	1993年12月 8日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都港区虎ノ門二丁目10番1号
氏 名	株式会社ジャパンエナジー